

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   2 月 1 0 日  
Date of Application:

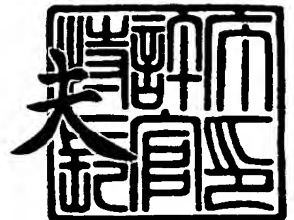
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 0 3 2 2 4 0  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 0 3 2 2 4 0 ]

出   願   人            コニカミノルタホールディングス株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 4 年   1 月   5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号   出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 8 2 2 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2544857

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41J 2/01  
B41M 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 椿 義徳

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 牛久 正幸

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット記録用紙及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、二次粒子の平均粒径が $10 \sim 300 \text{ nm}$ である湿式シリカと電離放射線により架橋された親水性バインダーとを含有する多孔質層を有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【請求項2】 前記湿式シリカが、ゲル法により合成されたものであることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項3】 支持体上に、BET法により測定される比表面積が $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満で、かつ一次粒径分布における変動係数が $0.4$ 以下のシリカ微粒子と電離放射線により架橋された親水性バインダーとを含有する多孔質層を有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【請求項4】 支持体上に、孤立シラノール基比率が $0.5 \sim 2.0$ である気相法シリカと電離放射線により架橋された親水性バインダーとを含有する多孔質層を有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【請求項5】 前記電離放射線により架橋された親水性バインダーが、重合度が $500$ 以上で、かつ架橋基変性率が $4 \text{ mol}\%$ 以下である親水性バインダーの電離放射線架橋ポリマーであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項6】 前記支持体が、非吸水性支持体であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか1項に記載のインクジェット記録用紙の製造方法であって、該支持体上に、無機微粒子と紫外線架橋型の親水性バインダーとを含有する多孔質層を塗布した後、発光主波長が $300 \text{ nm}$ 以上、 $400 \text{ nm}$ 以下であるメタルハライドランプを用い、波長 $350 \text{ nm}$ における照射エネルギーが $0.1 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上、 $100 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下の紫外線を照射し、その後乾燥して製造することを特徴とするインクジェット記録用紙の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、インクジェット記録用紙（以下、単に記録用紙ともいう）及びその製造方法に関し、詳しくは、ひび割れを防止し、かつ皮膜の折れ割れ耐性が向上した多孔質層を有するインクジェット記録用紙及びその製造方法に関するものである。

**【0002】****【従来の技術】**

近年、インクジェット記録方式においては、急速に画質向上が図られてきており、銀塩写真画質に迫りつつある。このような銀塩写真画質をインクジェット記録方式で達成するための手段として、使用するインクジェット記録用紙においても急速な技術改良が進められている。

**【0003】**

インクジェット記録用紙で用いられる支持体は、一般に、紙等の吸水性支持体とポリエステルフィルムや樹脂被覆紙等の非吸水性支持体とが知られている。前者は、支持体自身がインクを吸収できるため、高いインク吸収能を有している利点がある反面、支持体の吸水性に起因して、プリント後にシワが発生（コックリングともいう）するという問題があり、高品位なプリントを得ることが難しく、またプリント時にコックリングに伴うヘッドによるプリント表面の擦りが起き易いなどの課題を有している。これに対し、後者の非吸水性支持体を使用する場合には、上述の問題はなく、高品位なプリントが得られる利点がある。

**【0004】**

一方、インク受容層としては、例えば、高平滑性を有する支持体上に、インク吸収層としてゼラチンやPVAなどの親水性バインダーを塗布してインク受容層とするインクジェット記録用紙が知られている。このタイプの記録用紙は、バインダーの膨潤性を利用してインクを吸収する方法で、膨潤型インクジェット記録用紙と呼ばれている。

**【0005】**

この膨潤型のインク受容層は、構成するバインダーが水溶性樹脂であるが故に、プリント後のインク乾燥性に難があり、画像や皮膜が水分に対して弱く耐水性

に乏しく、更に昨今のインクジェットプリンターにおいては印画速度が早いため、バインダーの膨潤による吸収性がインクの吐出量や吐出速度に追いつかず、インク溢れやまだらとなり適応性がなく、高速印字には不適である等の問題があった。

#### 【0006】

一方、特開昭63-18387号には変性ポリビニルアルコールと耐水化剤によるインク受容層が記載されている。また、電離放射線により架橋された親水性樹脂によるインク受容層を有する水性インク用記録シートが提案されている（例えば、特許文献1参照。）。この様に、硬化されたバインダーをインク受容層とすることにより、画像や皮膜の耐水性は解決されているが、本来、樹脂の膨潤性によりインクを吸収させているものゆえ、インクの吸収性は改善されていない。

#### 【0007】

上記水系樹脂の膨潤性を利用してインクを吸収するタイプの膨潤型インクジェット用記録シートに対し、特開平10-119423のように微小な空隙を有する多孔質層をインク吸収層として設けた空隙型のインクジェット記録用紙は、高インク吸収性と高速乾燥性を有しており、最も銀塩写真画質に近いものが得られる方法の一つになりつつある。

#### 【0008】

この多孔質層は、主に親水性バインダーと微粒子とで形成されており、微粒子としては無機または有機の微粒子が知られているが、一般的には、無機微粒子が、より小粒径で、高光沢の多孔質層を実現できるため好ましく用いられる。

#### 【0009】

このような無機微粒子に対して、比較的少量の親水性バインダーを使用することにより、無機微粒子間に空隙が形成されて高空隙率の多孔質層が得られる。

#### 【0010】

この空隙部は、毛管現象によりインクを吸収するので、架橋剤等を併用してバインダーを架橋し、耐水性を向上させても、吸収速度を損なうことはないという利点を有している。特に、紙支持体の両面をポリエチレン樹脂で被覆したポリエ

チレンコート紙のような非吸水性支持体上に、このような多孔質層を設けたインクジェット記録用紙の場合には、インクジェット記録する際、一時的にはすべてのインクをインク受容層に保持する必要があるため、インク受容層は高空隙容量の多孔質層でなくてはならず、従って、高空隙率の厚い塗膜を形成させる必要がある。通常は、乾燥膜厚として  $25\text{ }\mu\text{m}$  以上、詳しくは  $30\text{ }\mu\text{m}$  以上、 $50\text{ }\mu\text{m}$  以下である。

#### 【0011】

このような特徴を有する多孔質層は、一般に主成分が無機微粒子であり、元来硬い塗膜であることから、厚膜の多孔質層を非吸水性支持体上に塗布する場合、乾燥時にひび割れが起きやすい。

#### 【0012】

多孔質層の製造過程においては、少量の親水性バインダーが微粒子表面に吸着し、その親水性バインダー間で絡み合う、もしくは親水性バインダー間の水素結合などの相互作用により微粒子を保持し、保護コロイドを作って多孔質層を形成している。その後、乾燥過程において塗膜の急激な収縮がおき、その収縮応力により、膜面にひび割れが起こると考えられている。特に、皮膜の乾燥終点付近において、その現象が顕著である。

#### 【0013】

そのため、ひび割れなどが発生しない良好な塗膜を得るために、生産性を犠牲にし、比較的穏やかな条件で乾燥させる必要があった。

#### 【0014】

更に、乾燥後のインク受容層においては、微粒子が比較的少量の親水性バインダーにより結着されているだけなので、耐水性が悪いという課題があった。

#### 【0015】

このような課題に対し、ホウ酸とイソシアネート系架橋剤を用いて皮膜耐水性を向上させたインクジェット記録用紙が提案されており（例えば、特許文献2参照。）、また、活性エネルギー線硬化型モノマーをバインダーとして用いたインクジェット記録用紙が考案されている（例えば、特許文献3参照。）。一方、インク吸収層、光沢発現層を順次設けたインクジェット記録シートで、光沢発現層

が、主にコロイド粒子及び1分子中に2個以上のエチレン性二重結合を含有する親水性の電離放射線硬化性化合物からなり、電離放射線を照射することにより硬化する方法が提案されている（例えば、特許文献4参照。）。

#### 【0016】

このような親水性バインダーに架橋剤を添加したり、あるいは活性エネルギー線硬化型モノマーをバインダーとして使用した場合、バインダー間の架橋反応により、乾燥塗膜の耐水性は改善されるものの、バインダー間は比較的短い距離で高密度の三次元架橋を形成するため、柔軟性が損なわれ、加えて皮膜の折れ割れ耐性を劣化させるという新たな課題が生じる。

#### 【0017】

一方、無機微粒子、特にシリカ微粒子と親水性バインダー間での相互作用について注目すると、両者の相互作用はシリカ微粒子表面に存在するシラノール基と親水性バインダーの親水基による水素結合で説明される。

#### 【0018】

シリカ微粒子の1つである気相法シリカは、シリカ表面上の残存孤立シラノール個数で特徴づけられるが、孤立シラノールが多数残存するような気相法シリカにおいては、親水性バインダーとの相互作用が強すぎるためにインク受容層を形成する塗布液がゲル化、凝集などを起こして、工程適性に劣るという課題があった。

#### 【0019】

##### 【特許文献1】

特開平1-286886号公報（特許請求の範囲）

#### 【0020】

##### 【特許文献2】

特開2001-146068号公報（特許請求の範囲）

#### 【0021】

##### 【特許文献3】

特開平7-40649号公報（特許請求の範囲）

#### 【0022】

## 【特許文献4】

特許第333338号明細書 (特許請求の範囲)

## 【0023】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記課題を鑑みなされたものであり、その目的は、支持体上に親水性バインダーと微粒子からなる多孔質層を厚膜で、かつ高速に塗布しても、製造時にひび割れが発生しにくく、かつインク吸収性、生産性、折れ割れ耐性に優れた多孔質層を有するインクジェット記録用紙とその製造方法を提供することにある。

## 【0024】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の上記課題は、以下の構成により達成される。

## 【0025】

1. 支持体上に、二次粒子の平均粒径が10～300nmである湿式シリカと電離放射線により架橋された親水性バインダーとを含有する多孔質層を有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

## 【0026】

2. 前記湿式シリカが、ゲル法により合成されたものであることを特徴とする前記1項に記載のインクジェット記録用紙。

## 【0027】

3. 支持体上に、BET法により測定される比表面積が40m<sup>2</sup>/g以上、100m<sup>2</sup>/g未満で、かつ一次粒径分布における変動係数が0.4以下のシリカ微粒子と電離放射線により架橋された親水性バインダーとを含有する多孔質層を有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

## 【0028】

4. 支持体上に、孤立シラノール基比率が0.5～2.0である気相法シリカと電離放射線により架橋された親水性バインダーとを含有する多孔質層を有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

## 【0029】



5. 前記電離放射線により架橋された親水性バインダーが、重合度が500以上で、かつ架橋基変性率が4mol%以下である親水性バインダーの電離放射線架橋ポリマーであることを特徴とする前記1～4項のいずれか1項に記載のインクジェット記録用紙。

【0030】

6. 前記支持体が、非吸水性支持体であることを特徴とする前記1～5項のいずれか1項に記載のインクジェット記録用紙。

【0031】

7. 前記1～6項のいずれか1項に記載のインクジェット記録用紙の製造方法であって、該支持体上に、無機微粒子と紫外線架橋型の親水性バインダーとを含有する多孔質層を塗布した後、発光主波長が300nm以上、400nm以下であるメタルハライドランプを用い、波長350nmにおける照射エネルギーが0.1mJ/cm<sup>2</sup>以上、100mJ/cm<sup>2</sup>以下の紫外線を照射し、その後乾燥して製造することを特徴とするインクジェット記録用紙の製造方法。

【0032】

本発明者は、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、支持体上に、二次粒子の平均粒径が10～300nmである湿式シリカと電離放射線により架橋された親水性バインダーとを含有する多孔質層、またはBET法により測定される比表面積が40m<sup>2</sup>/g以上、100m<sup>2</sup>/g未満で、かつ一次粒径分布における変動係数が0.4以下のシリカ微粒子と電離放射線により架橋された親水性バインダーとを含有する多孔質層、または孤立シラノール基比率が0.5～2.0である気相法シリカと電離放射線により架橋された親水性バインダーとを含有する多孔質層を設けたインクジェット記録用紙により、多孔質層を厚膜で、かつ高速に塗布しても、製造時にひび割れが発生しにくく、かつインク吸収性、生産性、折れ割れ耐性に優れたインクジェット記録用紙を実現できることを見出し、本発明に至った次第である。

【0033】

更に、本発明の上記構成からなるインクジェット記録用紙の製造方法として、多孔質層を塗布した後、発光主波長が300nm以上、400nm以下であるメ

タルハライドランプを用い、波長 350 nm における照射エネルギーが  $0.1 \text{ mJ/cm}^2$  以上、 $100 \text{ mJ/cm}^2$  以下の紫外線を照射し、その後乾燥して製造することにより、上記の特性を有するインクジェット記録用紙を得ることができる。

#### 【0034】

上記構成に加えて、湿式シリカとしてゲル法により合成された湿式シリカを用いること、電離放射線により架橋された親水性バインダーが、重合度が 500 以上で、かつ架橋基変性率が 4 mol % 以下である親水性バインダーの電離放射線架橋ポリマーであること、支持体として非吸水性支持体を用いることにより、上記効果がより一層発揮できることを見出したものである。

#### 【0035】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のインクジェット記録用紙では、支持体上に、二次粒子の平均粒径が 10 ~ 300 nm である湿式シリカと電離放射線により架橋された親水性バインダーとを含有する多孔質層を有することが特徴であり、好ましくは湿式シリカとして、ゲル法により合成された湿式シリカを用いることである。

#### 【0036】

本発明に用いられる湿式シリカとは、珪酸ソーダを原料として沈降法またはゲル法により合成されたものであり、沈降法による湿式シリカとしては、例えば、(株) トクヤマ製のファインシールが市販されており、またゲル法による湿式シリカとしては、例えば、日本シリカ工業(株)製の N I P G E L が市販されている。沈降法シリカは概ね 10 ~ 60 nm、ゲル法シリカは概ね 3 ~ 10 nm の一次粒子が二次凝集体を形成したシリカ粒子として特徴づけられる。

#### 【0037】

湿式シリカの一次粒子径に関しては、下限としては特に制約はないが、シリカ粒子の製造安定性の観点から 3 nm 以上であり、条件は皮膜の透明性の観点から 50 nm 以下であることが好ましい。一般に、ゲル法により合成された湿式シリカの方が、沈降法に比較して一次粒径が小さい傾向にあり好ましい。

#### 【0038】

湿式シリカでは、その特性上、孤立シラノール基が存在しないという特徴を有している。そのため、親水性バインダーと混合した塗布液中においては、親水性バインダーとの相互作用が低く、シリカと親水性バインダー間での相互作用により塗布液がゲル化を起こすことはない。

#### 【0039】

なお、シリカ微粒子の一次粒子および二次粒子の各平均粒径は、それを用いた空隙層の断面や表面を電子顕微鏡で観察し、100個の任意の粒子の粒径から求められる。ここで、個々の粒径は、その投影面積に等しい円を仮定した時の直径で表したものである。

#### 【0040】

湿式シリカの粉碎には、例えば、高圧ホモジナイザー、高速攪拌分散機、サンドミル、超音波分散機などを用いることができるが、本発明においてはサンドミルを用いることが好ましい。サンドミルに用いるビーズは、1.0 mm以下のジルコニアビーズが好ましく、更に好ましくは0.5 mm以下のジルコニアビーズである。

#### 【0041】

本発明においては、粉碎後における二次粒子の平均粒径は、塗膜に照射する電離放射線の透過性の観点から10～300 nm以下であることが特徴である。

#### 【0042】

本発明のインクジェット記録用紙においては、シリカ微粒子として、BET法により測定される比表面積が $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満で、かつ一次粒径分布における変動係数が0.4以下のシリカ微粒子、あるいは孤立シラノール基比率が0.5～2.0である気相法シリカを用いることが、1つの特徴であり、これらの特性を有するシリカ微粒子を用いることにより、高空隙率のインク吸収層を形成することができる。上記で規定する特性を有するシリカ微粒子であれば、特に制限はないが、本発明では気相法シリカであることが好ましい。

#### 【0043】

本発明に用いることのできる気相法シリカとは、四塩化ケイ素と水素を原料にし、燃焼法により合成されるものであり、例えば、日本アエロジル株式会社製の

アエロジルシリーズが市販されている。

【0044】

本発明において、シリカ微粒子のBET法により測定される比表面積としては、 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることが特徴であり、比表面積の下限は銀塩写真画像に近い光沢が得られる観点から $40\text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0045】

本発明でいうBET法とは、気相吸着等温線からシリカ微粒子1g当たりの表面積を求める方法により比表面積を測定する方法である。本発明で規定する範囲の比表面積を有する気相法シリカにおいては、一次粒径分布における変動係数が0.4以下であることが特徴であり、好ましくは0.01～0.4である。変動係数が0.4を超えると、空隙率が低減する懸念があり好ましくない。なお、湿式シリカにおいては、一次粒子自身が細孔径を有するためこの限りではない。

【0046】

気相法シリカにおいて、二次凝集体は湿式シリカに対し比較的弱い相互作用により形成されているため、湿式シリカに比べ低い分散エネルギーで分散することができるという特徴を有している。

【0047】

本発明に係る気相法シリカの一次粒径分布における変動係数は、空隙層の断面や表面を電子顕微鏡で観察し、1000個の任意の一次粒子の粒径を求め、その粒径分布の標準偏差を数平均粒径値で割った値として求められる。ここで個々の粒径は、その投影面積に等しい円を仮定した時の直径で表したものである。また、二次平均粒径は、電離放射線の透過という観点から300nm以下であることが好ましい。

【0048】

本発明でいう孤立シラノール基比率は、下記のFT-IRを用いた方法により求めることができる。

【0049】

気相法シリカを、 $120^\circ\text{C}$ 、24時間乾燥し、乾燥させた気相法シリカをFT-IRにより測定を行う。詳しくは、Si-OHに起因する $3750\text{ cm}^{-1}$ の吸

光度、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ に起因する $1870\text{ cm}^{-1}$ の吸光度を求め、以下の式に従って求められる値を、孤立シラノール基比率と定義した。

【0050】

孤立シラノール基比率 $= 3750\text{ cm}^{-1}$ の吸光度 $/ 1870\text{ cm}^{-1}$ の吸光度

本発明において、気相法シリカの孤立シラノール基比率をコントロールする方法としては、気相法シリカに水蒸気を吹き付けて調整することが好ましい。

【0051】

水蒸気を吹き付ける具体的な方法としては、気相法シリカを搬送しながら連続的に水蒸気を吹き付ける方法、気相法シリカを密閉バッチに投入しエアレーションしながら、水蒸気を吹き付ける方法等を挙げることができる。

【0052】

また、気相法シリカを湿度 $20\sim 60\%$ の雰囲気下で3日以上保存して、気相法シリカの含水率を調整する方法も好ましい。

【0053】

本発明に係る気相法シリカにおいては、孤立シラノール基比率は $0.5\sim 1.5$ であることが1つの特徴であるが、好ましくは $0.5\sim 1.1$ である。この範囲の孤立シラノール基比率であれば、高い空隙率のインク吸収層が形成でき、かつ塗布液に添加した際、親水性バインダーとの相互作用、特に、シリカ微粒子上の孤立シラノール基と、変性ポリビニルアルコール間の相互作用によりゲル化を抑制することができる。

【0054】

上記で規定する各構成からなる本発明に係るインク吸収層において、高空隙率を達成できた機構について明確な解釈には至っていないが、以下の各要因が推測される。

【0055】

1：湿式シリカを用いた場合、湿式シリカの一次粒子自身が細孔径を有し、更に二次凝集粒子体同士で形成する細孔とにより、高空隙率が実現できること、

2：気相法シリカにおいては、一次粒子自身は細孔径を持たないが、低比表面積の気相法シリカは二次凝集体が大きく、凝集粒子間に形成される細孔径が広い

。従って、シリカ表面と細孔中の水の間に生じる毛細管圧が低くなり、乾燥時の塗膜収縮が抑制される結果、高い空隙率を有する多孔質膜を形成できること、

3：低比表面積である気相法シリカは、活性な孤立シラノール基比率が低い傾向にあり、湿式シリカにおいては、その特性上孤立シラノール基を有していない。従って、シリカ微粒子間またはシリカ微粒子と親水性バインダー間での水素結合性が低下する結果、乾燥時の塗膜収縮が抑制され、高い空隙率を有する多孔質膜を形成できること、

4：シリカ微粒子の粒度分布が広い場合には、高比表面積シリカ成分は低比表面積シリカの二次凝集粒子間に形成される細孔径を埋める効果を有し、その結果高い空隙率を実現する妨げとなること、

5：シリカ微粒子の一次粒子の粒度分布が広いと、必然的に二次凝集体の粒度分布も広くなるために、シリカ微粒子が密な充填構造、すなわち低空隙率構成を取り易くなること。

#### 【0056】

上記各シリカ微粒子の水溶性塗布液における固形分含有率としては、5～40質量%であることが好ましく、より好ましくは7～30質量%である。

#### 【0057】

本発明のインクジェット記録用紙においては、多孔質層が電離放射線により架橋された親水性バインダーを含有することが特徴の1つである。

#### 【0058】

本発明に係る多孔質層に用いられる水溶性の電離放射線により架橋される親水性バインダーとは、紫外線、電子線等の電離放射線の照射により、反応を起こして架橋する水溶性の樹脂であり、硬化反応前には水溶性であるが、硬化反応後には実質的に非水溶性となる樹脂である。ただし、該樹脂は硬化後もある程度の親水性を有し、インクとの十分な親和性を維持するものである。

#### 【0059】

このような樹脂としては、ポリビニルアルコール（以下、PVAともいう）などに対し光二量化型、光分解型、光解重合型、光変性型、光重合型等の変性基を作用させ、変性基を介して光により架橋を起こす架橋基変性ポリマー、または電

子線により直接架橋するポリマーが使用可能であり、中でも光二量化型、光重合型の変性基を有する架橋基変性ポリマーが好ましい。

【0060】

光二量化型の電離放射線架橋型樹脂としては、ジアゾ型、またはシンナモイル基、スチルバゾニウム基、スチルキノリウム基等を導入した樹脂が好ましい。

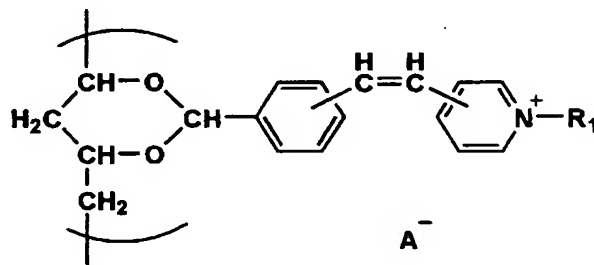
【0061】

具体的には、特開昭60-129742号公報に記載のポリビニルアルコール構造体中に、スチルバゾニウム基を導入した化合物で、下記一般式(1)で表される感光性樹脂を挙げることができる。

【0062】

【化1】

一般式(1)



【0063】

上記一般式(1)において、R<sub>1</sub>は炭素数1～4のアルキル基を表し、A<sup>-</sup>はアニオン性基を表す。

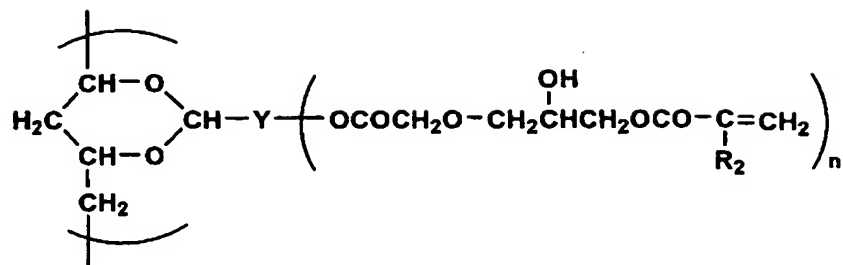
【0064】

また、光重合型の電離放射線架橋型樹脂としては、特開2000-181062号公報に記載の下記一般式(2)で表される樹脂を挙げることができる。

【0065】

## 【化2】

## 一般式(2)



【0066】

上記一般式(2)において、 $\text{R}_2$ は水素原子またはメチル基を表し、Yは芳香族環または単結合手を表す。nは1または2を表す。

【0067】

本発明に係る親水性バインダーにおいて、母核であるPVAの重合度が500以上であることが好ましく、1700以上であることがより好ましい。

【0068】

本発明に係る親水性バインダーにおいて、セグメントに対する電離放射線反応架橋基の変性率が4mol%以下であることが好ましく、より好ましくは0.01~1mol%である。

【0069】

上記の規定した条件からなる親水性バインダーを用いることにより、緩やかな三次元架橋構造が形成され、得られる乾燥塗膜の柔軟性が高くなる。

【0070】

セグメントの重合度が500未満、あるいは架橋基変性率が4mol%を超えると、塗膜の架橋密度が高すぎて、乾燥塗膜の折れ割れ耐性が著しく低下する。

【0071】

なお、本発明においては、本発明の目的効果を損なわない範囲で、従来公知の親水性樹脂を併用しても良い。

【0072】

本発明に係る多孔質層において、親水性バインダーに対するシリカ微粒子の比



率は、質量比で2～50倍であることが好ましい。質量比が2倍以上であれば、多孔質層の空隙率は良好であり、十分な空隙容量が得やすく、過剰の親水性バインダーがインクジェット記録時に膨潤して空隙を塞ぐことを避けられる。一方、この比率が50倍以下であれば、多孔質層を厚膜で塗布した際に、ひび割れが生じにくく好ましい。特に好ましい親水性バインダーに対するシリカ微粒子の比率は、2.5～20倍である。また、乾燥塗膜の折れ割れ耐性という観点からは、5～15倍が好ましい。

#### 【0073】

本発明に係る空隙層は、塗膜の単位面積あたり15～40ml/m<sup>2</sup>の容量を持つことが好ましい。ここでいう容量とは、単位体積の塗膜を水につけたときに発生した気泡の体積、塗膜が吸収する水の体積、または最終的に得られる記録用紙を、J. TAPPI 51に規定される紙および板紙の液体吸収性試験方法（ブリストー法）で測定したときの、接触時間が2秒における液体転移量などで定義される。

#### 【0074】

本発明のインクジェット記録用紙に用いられる支持体としては、吸水性支持体（例えば、紙など）や非吸水性支持体を用いることができるが、より高品位なプリントが得られる観点から、非吸水性支持体であることが好ましい。

#### 【0075】

好ましく用いられる非吸水性支持体としては、例えば、ポリエステル系フィルム、ジアセテート系フィルム、トリアセート系フィルム、ポリオレフィン系フィルム、アクリル系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ポリ塩化ビニル系フィルム、ポリアミド系フィルム、セロハン、セルロイド等の材料からなる透明または不透明のフィルム、あるいは基紙の両面をポリオレフィン樹脂等で被覆した樹脂被覆紙、いわゆるRCペーパー等が挙げられる。

#### 【0076】

上記支持体上に、前記の水溶性塗布液を塗布するに当たっては、表面と塗布層との間の接着強度を大きくする等の目的で、支持体表面にコロナ放電処理や下引処理等を行うことが好ましい。更に、本発明のインクジェット記録用紙では着色

された支持体であってもよい。

【0077】

本発明で好ましく用いられ支持体は、透明ポリエステルフィルム、不透明ポリエステルフィルム、不透明ポリオレフィン樹脂フィルムおよび紙の両面をポリオレフィン樹脂でラミネートした紙支持体である。

【0078】

以下、最も好ましいポリオレフィン樹脂の代表であるポリエチレンでラミネートした非吸水性の紙支持体について説明する。

【0079】

紙支持体に用いられる原紙は、木材パルプを主原料とし、必要に応じて木材パルプにポリプロピレンなどの合成パルプあるいはナイロンやポリエステルなどの合成繊維を加えて抄紙される。木材パルプとしては、例えば、LBKP、LBSP、NBKP、NBSP、LDP、NDP、LUKP、NUKPのいずれも用いることができるが、短繊維分の多いLBKP、NBSP、LBSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。但し、LBSPまたはLDPの比率は10質量%以上、70質量%以下であることが好ましい。

【0080】

上記パルプは、不純物の少ない化学パルプ（硫酸塩パルプや亜硫酸塩パルプ）が好ましく用いられ、又、漂白処理を行って白色度を向上させたパルプも有用である。

【0081】

原紙中には、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどの白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、4級アンモニウム等の柔軟化剤などを適宜添加することができる。

【0082】

抄紙に使用するパルプの濾水度は、CSFの規定で200～500mlであることが好ましく、また、叩解後の繊維長がJIS-P-8207に規定される2

4メッシュ残分質量%と、42メッシュ残分の質量%との和が30～70質量%が好ましい。なお、4メッシュ残分の質量%は、20質量%以下であることが好ましい。

#### 【0083】

原紙の坪量は30～250gが好ましく、特に50～200gが好ましい。原紙の厚さは40～250 $\mu$ mが好ましい。原紙は、抄紙段階または抄紙後にカレンダー処理を施して、高平滑性を与えることもできる。原紙密度は0.7～1.2g/cm<sup>3</sup>(JIS-P-8118に規定の方法に準ずる)が一般的である。更に、原紙剛度はJIS-P-8143に規定される条件で20～200gが好ましい。原紙表面には表面サイズ剤を塗布しても良く、表面サイズ剤としては、前述の原紙中に添加できるサイズ剤と同様のものを使用することができる。原紙のpHは、JIS-P-8113で規定された熱水抽出法により測定した場合、5～9であることが好ましい。

#### 【0084】

原紙表面および裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン(LDPE)または高密度のポリエチレン(HDPE)であるが、他のLLDPEやポリプロピレン等も一部使用することができる。

#### 【0085】

また、インク受容層を塗布する面側のポリエチレン層は、写真用印画紙で広く行われているようにルチルまたはアナターゼ型の酸化チタンをポリエチレン中に添加し、不透明度および白色度を改良したものが好ましい。酸化チタン含有量は、ポリエチレンに対して1～20質量%、好ましくは2～15質量%である。

#### 【0086】

ポリエチレン被覆紙は光沢紙として用いることも、また、ポリエチレンを原紙表面上に熔融押し出してコーティングする際に、いわゆる型付け処理を行って通常の写真印画紙で得られるようなマット面や絹目等の微細面を形成したのもも本発明で使用するすることができる。

#### 【0087】

原紙の表裏のポリエチレンの使用量は、水系塗布組成物の膜厚やバック層を設

けた後での低湿、あるいは高湿下でのカールを最適化するように選択されるが、本発明においては、水系塗布組成物を塗布する面側のポリエチレン層としては20～40  $\mu\text{m}$ 、バック層塗設面側が10～30  $\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。

#### 【0088】

更に、上記ポリエチレン被覆紙支持体は、以下の特性を有していることが好ましい。

#### 【0089】

1) 引っ張り強さ: JIS-P-8113で規定される強度で、縦方向が20～300N、横方向が10～200Nであることが好ましい

2) 引き裂き強度: JIS-P-8116による規定方法で、縦方向が0.1～2N、横方向が0.2～2Nが好ましい

3) 圧縮弾性率:  $\geq 1030\text{N}/\text{cm}^2$

4) 表面ベック平滑度: JIS-P-8119に規定される条件で、500秒以上が光沢面としては好ましいが、いわゆる型付け品ではこれ以下であっても良い

5) 裏面ベック平滑度: JIS-P-8119に規定される条件で、100～800秒が好ましい

6) 不透明度: 直線光入射/拡散光透過条件の測定条件で、可視域の光線での透過率が20%以下、特に15%以下が好ましい

7) 白さ: JIS-P-8123に規定されるハンター白色度で、90%以上が好ましい。また、JIS-Z-8722 (非蛍光)、JIS-Z-8717 (蛍光剤含有) により測定し、JIS-Z-8730に規定された色の表示方法で表示したときの、 $L^*=90\sim 98$ 、 $a^*=-5\sim +5$ 、 $b^*=-10\sim +5$ が好ましい。

#### 【0090】

上記支持体のインク受容層面側には、インク受容層との接着性を改良する目的で、下引き層を設けることができる。下引き層のバインダーとしては、ゼラチンやポリビニルアルコール等の親水性ポリマーやTgが $-30\sim 60^\circ\text{C}$ のラテック

スポリマーなどが好ましい。これらバインダーは、記録用紙 1 m<sup>2</sup> 当たり 0. 0 0 1 ~ 2 g の範囲で用いられる。下引き層中には、帯電防止の目的で、従来公知のカチオン性ポリマーなどの帯電防止剤を少量含有させることができる。

#### 【0091】

上記支持体のインク受容層面側とは反対側の面には、滑り性や帯電特性を改善する目的でバック層を設けることもできる。バック層のバインダーとしては、ゼラチンやポリビニルアルコール等の親水性ポリマーや T<sub>g</sub> が -30 ~ 60 °C のラテックスポリマーなどが好ましく、またカチオン性ポリマーなどの帯電防止剤や各種の界面活性剤、更には平均粒径が 0. 5 ~ 20 μm 程度のマツト剤を添加することもできる。バック層の厚みは、概ね 0. 1 ~ 1 μm であるが、バック層がカール防止のために設けられる場合には、概ね 1 ~ 20 μm の範囲である。また、バック層は 2 層以上から構成されていても良い。

#### 【0092】

上記本発明に係るインク受容層やインク吸収層を形成する水溶性塗布液中には、各種の添加剤を添加することができる。そのような添加剤としては、例えば、カチオン性媒染剤、架橋剤、界面活性剤（例えば、カチオン、ノニオン、アニオン、両性界面活性剤）、白地色調調整剤、蛍光増白剤、防黴剤、粘度調整剤、低沸点有機溶媒、高沸点有機溶媒、ラテックスエマルジョン、退色防止剤、紫外線吸収剤、多価金属化合物（水溶性もしくは非水溶性）、マツト剤、シリコンオイル等が挙げられるが、中でもカチオン媒染剤は、印字後の耐水性や耐湿性を改良する観点から使用することが好ましい。

#### 【0093】

カチオン媒染剤としては、第 1 級 ~ 第 3 級アミノ基および第 4 級アンモニウム塩基を有するポリマー媒染剤が用いられるが、長期保存での変色や耐光性の劣化が少ないこと、染料の媒染能が充分高いことなどから、第 4 級アンモニウム塩基を有するポリマー媒染剤が好ましい。

#### 【0094】

好ましいポリマー媒染剤は、上記第 4 級アンモニウム塩基を有するモノマーの単独重合体やその他のモノマーとの共重合体または縮重合体として得られる。

## 【0095】

本発明で用いることのできる多価金属化合物としては、例えば、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Zr^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ などの硫酸塩、塩化物、硝酸塩、酢酸塩等で用いられる。なお、塩基性ポリ水酸化アルミニウムや酢酸ジルコニルなどの無機ポリマー化合物も、好ましい水溶性多価金属化合物の例に含まれる。これらの水溶性の化合物は、一般に、耐光性を向上したり、しみ耐性や耐水性を向上させる機能を有するものが多い。これらの水溶性多価金属イオンは、記録用紙  $1m^2$  当たり、概ね  $0.05 \sim 20$  ミリモル、好ましくは  $0.1 \sim 10$  ミリモルの範囲で用いられる。

## 【0096】

本発明のインクジェット記録用紙の製造において、支持体上にインク受容層塗布液を塗設する際に用いる塗布方法としては、公知の方法から適宜選択して行うことができ、例えば、グラビアコーティング法、ロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、エアナイフコーティング法、スプレーコーティング法、押し出し塗布方法、カーテン塗布方法あるいは米国特許第2,681,294号明細書に記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法が好ましく用いられる。

## 【0097】

本発明の記録用紙に係る多孔質層は、単層であっても2層以上で構成されていても良く、2層以上で構成する場合には、全ての構成層を同時に塗布する方法であることが、生産性向上の観点から好ましい。

## 【0098】

上記説明した本発明のインクジェット記録用紙の製造方法においては、多孔質層中に電離放射線により架橋された親水性バインダーを含有し、多孔質層を塗布した後、発光主波長が  $300nm$  以上、 $400nm$  以下であるメタルハライドランプを用い、波長  $350nm$  における照射エネルギーが  $0.1mJ/cm^2$  以上、 $100mJ/cm^2$  以下の紫外線を照射して親水性バインダーを硬化し、その後乾燥して製造することが特徴である。

## 【0099】

本発明でいう電離放射線とは、例えば、電子線、紫外線、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線、エックス線等が挙げられるが、人体への危険性や取り扱いが容易で、かつ工業的にもその利用が普及している紫外線が好ましい。

#### 【0100】

例えば、光源として数kPa～数MPaまでの動作圧力を有する低圧、中圧、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ等が用いられるが、光源の波長分布という観点から、高圧水銀灯またはメタルハライドランプが好ましく、メタルハライドランプが特に好ましい。また、300nm以下の波長光をカットするフィルターを設けることが好ましい。ランプの出力としては400W～30kW、照度としては10mW/cm<sup>2</sup>～10kW/cm<sup>2</sup>が好ましく、本発明では照射エネルギーとしては0.1mJ/cm<sup>2</sup>～100mJ/cm<sup>2</sup>であることが1つの特徴であり、1mJ/cm<sup>2</sup>～50mJ/cm<sup>2</sup>であることがより好ましい。

#### 【0101】

光源の波長に300nm以下の紫外線が含まれる場合や、照射エネルギーとして100J/cm<sup>2</sup>を超える場合には、電離放射線架橋性樹脂の母核、または共存させる各種添加剤が電離放射線により分解を起こし、本発明の効果を得られないだけでなく、分解物に由来する臭気などの問題を生ずる可能性があるので好ましくない。また、照射エネルギーが0.1mJ/cm<sup>2</sup>に満たない場合では、架橋効率が不足し、本発明の効果を十分に得ることができなくなる。

#### 【0102】

本発明のインクジェット記録用紙においては、光重合開始剤や光増感剤を添加することが好ましい。これらの化合物は、溶媒に溶解または分散した状態、あるいは電離放射線により架橋する親水性バインダーに対して化学的に結合されていてもよい。

#### 【0103】

本発明で用いることのできる光重合開始剤、光増感剤について特に制限はなく、従来公知の化合物を用いることができる。

#### 【0104】

光重合開始、光増感剤としては、例えば、ベンゾフェノン類（例えば、ベンゾ

フェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ビス-N, N-ジメチルアミノベンゾフェノン、ビス-N, N-ジエチルアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン等)、チオキサントン類(例えば、チオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、クロロチオキサントン、イソプロポキシクロロチオキサントン等)、アントラキノン類(例えば、エチルアントラキノン、ベンズアントラキノン、アミノアントラキノン、クロロアントラキノン等)、アセトフェノン類、ベンゾインエーテル類(例えば、ベンゾインメチルエーテル等)、2, 4, 6-トリハロメチルトリアジン類、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール2量体、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール2量体、2-(o-フルオロフェニル)-4, 5-フェニルイミダゾール2量体、2-(o-メトキシフェニル)-4, 5-フェニルイミダゾール2量体、2-(p-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール2量体、2, -ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール2量体、2-(2, 4-ジメトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール2量体の2, 4, 5-トリアリールイミダゾール2量体、ベンジルジメチルケタール、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-1-プロパノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、フェナントレンキノン、9, 10-フェナンスレンキノン、ベンゾイン類(例えば、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等)、アクリジン誘導体(例えば、9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス(9, 9'-アクリジニル)ヘプタン等)、ビスアシルフォスフィンオキサイド等を挙げることができ、上記各化合物は単独で使用しても混合して使用してもよい。

#### 【0105】

上記光重合開始剤に加え、重合促進剤等を添加することもできる。重合促進剤としては、例えば、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安



息香酸イソアミル、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等を挙げることができる。

#### 【0106】

##### 【実施例】

以下、本発明の効果を実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。なお、実施例中に記載の「%」は、特に断りのない限り質量%を表す。

#### 【0107】

##### 《シリカ分散液の調製》

高速攪拌分散機を用いて、1%エタノール水溶液中に、表1に記載の各シリカ微粒子を徐々に添加、攪拌、分散し、pHを4.0に調整した後、純水を加えて100%に仕上げて、シリカ微粒子の固形分量が25%の各分散液を得た。

#### 【0108】

次いで、各分散液を、サンドミルの分散時間を適宜調整して、シリカ微粒子の二次平均粒径が表1に記載のようになるように分散を行って、シリカ分散液S-1～S-6を調製した。次いで、得られた各分散液を、アドバンテックス東洋社製のTCP-10タイプのフィルターを用いてろ過を行った。

#### 【0109】

なお、S-6は日本アエロジル株式会社製のアエロジル50（一次平均粒径30nm）に、日本アエロジル株式会社製のアエロジルOX50（一次平均粒径40nm）を混合して、表1に記載の1次粒径分布の変動係数となるように、混合比率を調整した。

#### 【0110】

表1に記載のシリカ分散液中でのシリカ微粒子の二次平均粒子径は、各シリカ分散液を50倍に希釈し、動的光散乱法式粒子径測定装置ゼータサイザー1000HS（マルバーン社製）を用いて測定して求めた。

#### 【0111】

また、上記シリカ分散液の調製に用いた気相法シリカの孤立シラノール基比率は、温度30℃、湿度60%の環境で1～7日間適宜保存して、表1に記載の孤

立シラノール基比率となるように調整した。

【 0 1 1 2 】

また、比表面積は、気相法シリカについて、B E T法により気相吸着等温線から気相法シリカ微粒子 1 g 当たりの表面積を求める方法により比表面積を測定した。

【 0 1 1 3 】

【表 1】

シリカ液 分散液 番号	シリカ微粒子の種類・各特性値							二次 平均粒径 (nm)
	種類	商品名	メーカー	一次 平均粒径 (nm)	比表面積 ( $m^2/g$ )	一次粒径分布 の変動係数	孤立シラノール基 比率	
S-1	ゲル法湿式シリカ	Nipge AZ200	日本シリカ工業(株)	10	170	0.3	0	187
S-2	ゲル法湿式シリカ	Nipge AZ200	日本シリカ工業(株)	10	153	0.4	0	343
S-3	気相法シリカ	アエロジル 200	日本アエロジル社製	12	200	0.1	0.8	50
S-4	気相法シリカ	アエロジル 200	日本アエロジル社製	12	200	0.1	2.5	50
S-5	気相法シリカ	アエロジル 50	日本アエロジル社製	30	59	0.25	0.9	70
S-6	気相法シリカ	アエロジル 50	日本アエロジル社製	30	59	0.5	0.9	70

【0114】

《記録用紙の作製》

〔記録用紙A-1～A-6の作製〕

上記調製したシリカ分散液 S-1～S-6 に、10%の濃度に調整した紫外線重合型ポリビニルアルコール誘導体（一般式（2）で表される化合物、主鎖 PVA 重合度 3000、ケン化度 88%、架橋基変性率 1mol%）の水溶液 25g と光重合開始剤（日本化薬製 カヤキュア QTX）0.05g とを攪拌しながら徐々に添加し、純水で 200g に仕上げて、インク受容層塗布液を調製した。

#### 【0115】

次いで、上記インク受容層塗布液を、厚さ  $170\text{ g/m}^2$  の原紙の両面をポリエチレンで被覆したポリエチレンコート紙（インク受容層側のポリエチレン中には 8% のアナターゼ型酸化チタン含有、インク受容層面側には  $0.05\text{ g/m}^2$  のゼラチン下引き層、インク受容層とは反対側の面には Tg が約  $80^\circ\text{C}$  のラテックス性ポリマー含むバック層を  $0.2\text{ g/m}^2$  として有する）に、バーコーターにより湿潤膜厚  $180\text{ }\mu\text{m}$  で塗布し、その後、 $365\text{ nm}$  に主波長を持つメタルハライドランプに  $300\text{ nm}$  以下の波長をカットするフィルター（岩崎電気（株）製：365 フィルター）を設け、エネルギー量  $30\text{ mJ/cm}^2$  の紫外線を照射し、その後、 $80^\circ\text{C}$  の熱風型オーブンで乾燥させて記録用紙 A-1～A-6 を作製した。

#### 【0116】

〔記録用紙 B-1～B-6 の作製〕

上記記録用紙 A-1～A-6 の作製において、用いた紫外線重合型ポリビニルアルコール誘導体の主鎖 PVA 重合度を 400 に変更した以外は同様にして、記録用紙 B-1～B-6 を作製した。

#### 【0117】

〔記録用紙 C-1～C-6 の作製〕

上記記録用紙 A-1～A-6 の作製において、用いた紫外線重合型ポリビニルアルコール誘導体の架橋基変性率を 5.0mol% に変更した以外は同様にして、記録用紙 C-1～C-6 を作製した。

#### 【0118】

〔記録用紙 D-1～D-6 の作製〕

上記記録用紙 A-1～A-6 の作製において、電離放射線の照射条件として、25

4 nmに主波長を持つ低圧水銀ランプを用いて、 $110 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ のエネルギー量の紫外線を照射した以外は同様にして、記録用紙D-1～D-6を作製した。

#### 【0119】

〔記録用紙E-1～E-6の作製〕

上記記録用紙A-1～A-6の作製において、紫外線重合型ポリビニルアルコール誘導体に代えて、ポリビニルアルコール（重合度3000、ケン化度88%）を用い、更にホウ酸0.03 gを添加し、紫外線の照射を行わなかった以外同様にして、記録用紙E-1～E-6を作製した。

#### 【0120】

なお、上記作製した各記録用紙は、作製した後更に40℃で3日間保管して安定化させた。

#### 【0121】

《記録用紙の各特性の評価》

以上により作製した各記録用紙について、以下に記載の方法に則り、各評価を行った。

#### 【0122】

〔平滑性の評価〕

上記作製した各記録用紙のインク受容層面を、JIS B 0601に規定される方法に準じて、中心線表面粗さ（いずれも基準長2.5 mm、カットオフ値0.8 mmで測定した）を求め、下記の基準に則り平滑性の評価を行った。

#### 【0123】

◎：中心線表面粗さRaが $1.0 \mu\text{m}$ 未満であり、美観を損なわない

○：中心線表面粗さRaが $1.0 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 未満であり、美観を損なうことはない

△：中心線表面粗さRaが $1.5 \mu\text{m}$ 以上で、美観を損ない実用上問題がある

×：目視評価で塗膜全面にひび割れ多発し、実用上使用に耐えない

上記の評価ランクにおいて、◎、○のランクであれば、実用上許容される品質であると判断した。

## 【0124】

## 〔ひび割れ耐性の評価〕

上記作製した各記録用紙のインク受容層表面をルーペ観察し、 $10\text{ cm}^2$ 中に発生している膜面のひび割れ個数をカウントし、これをひび割れ耐性の尺度とした。

## 【0125】

## 〔インク吸収性の評価〕

セイコーエプソン社製のインクジェットプリンターPM900Cを用い、反射濃度が約1.0のニュートラルグレー画像を全面ベタ印字して、下記に示す基準に則り、インク吸収性の評価を行った。

## 【0126】

◎：ベタ画像面に、ムラ発生が全く認められない

○：ベタ画像面に、僅かにムラが認められるが実技上は問題ない品質である

△：ベタ画像面を注視すると、識別できるムラの発生は認められるが、実際のプリントでは問題にならない品質である

×：ベタ画像面に、明らかなグレーの色ムラが認められ、実技上許容されない品質である

××：ベタ画像面に、激しい色むらが認められ全く許容されない品質である

上記の評価ランクにおいて、△以上のランクであれば、実用上許容される品質であると判断した。

## 【0127】

## 〔折れ割れ耐性の評価〕

上記の各記録用紙を $5 \times 10\text{ cm}$ の短冊状のサイズに断裁し、これを $23^\circ\text{C}$ 、 $55\% \text{ RH}$ の環境下で、コア内径が $3\text{ cm}$ の紙管にインク受容層が外側になるように巻きつけ、1時間後に取り外し、インク受容層面側をルーペで観察し、折れ割れに起因するヒビの発生数を計測し、下記の基準に則り折れ割れ耐性の評価を行った。

## 【0128】

◎：折れ割れの発生が、全く認められない

○：折れ割れの発生数が、1～5本である

△：折れ割れの発生数が、6～19本である

×：折れ割れの発生数が、20～99本である

××：折れ割れの発生数が、100本以上である

上記の評価ランクにおいて、△以上のランクであれば、実用上許容される品質であると判断した。

【0 1 2 9】

以上により得られた各評価結果を、表2に示す。なお、表2中に記載の\*1は、記録用紙を作製する際に、塗布液がゲル化を起こし、塗布が不能であった。

【0 1 3 0】

【表 2】

記録用紙 番号	シリカ 分散液 番号	各評価結果				備 考
		平滑性	ひび割れ耐性 (個数)	インク吸収性	折れ割れ 耐性	
A-1	S-1	◎	0	◎	◎	本発明
A-2	S-2	◎	20	△	×	比較例
A-3	S-3	◎	0	◎	◎	本発明
A-4	S-4	*1	*1	*1	*1	比較例
A-5	S-5	◎	0	◎	◎	本発明
A-6	S-6	◎	0	×	◎	比較例
B-1	S-1	◎	12	△	○	本発明
B-2	S-2	◎	24	×	×	比較例
B-3	S-3	◎	12	△	○	本発明
B-4	S-4	*1	*1	*1	*1	比較例
B-5	S-5	◎	7	△	○	本発明
B-6	S-6	◎	21	△	×	比較例
C-1	S-1	◎	11	◎	△	本発明
C-2	S-2	◎	47	◎	××	比較例
C-3	S-3	◎	16	◎	△	本発明
C-4	S-4	*1	*1	*1	*1	比較例
C-5	S-5	◎	18	◎	△	本発明
C-6	S-6	◎	27	◎	××	比較例
D-1	S-1	◎	7	◎	△	本発明
D-2	S-2	○	31	○	××	比較例
D-3	S-3	◎	4	◎	△	本発明
D-4	S-4	*1	*1	*1	*1	比較例
D-5	S-5	◎	8	◎	△	本発明
D-6	S-6	○	16	◎	××	比較例
E-1	S-1	○	5	△	××	比較例
E-2	S-2	△	42	○	××	比較例
E-3	S-3	△	89	○	××	比較例
E-4	S-4	*1	*1	*1	*1	比較例
E-5	S-5	△	61	○	××	比較例
E-6	S-6	△	65	××	××	比較例

## 【0131】

表 2 より明らかな様に、電離放射線により架橋された親水性バインダーと共に、二次粒子の平均粒径が 10～300 nm である湿式シリカ、BET 法により測定される比表面積が 40 m<sup>2</sup>/g 以上、100 m<sup>2</sup>/g 未満で、かつ一次粒径分布における変動係数が 0.4 以下のシリカ微粒子、あるいは孤立シラノール基比率が 0.5～2 である気相法シリカを用いた本発明の記録用紙は、比較例に対し、



平滑性、ひび割れ耐性、インク吸収性、折れ割れ耐性のいずれの特性においても優れていることが分かる。

【 0 1 3 2 】

【発明の効果】

本発明により、支持体上に親水性バインダーと微粒子からなる多孔質層を厚膜で、かつ高速に塗布しても、製造時にひび割れが発生しにくく、かつインク吸収性、生産性、折れ割れ耐性に優れた多孔質層を有するインクジェット記録用紙とその製造方法を提供することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、支持体上に親水性バインダーと微粒子からなる多孔質層を厚膜で、かつ高速に塗布しても、製造時にひび割れが発生しにくく、かつインク吸収性、生産性、折れ割れ耐性に優れた多孔質層を有するインクジェット記録用紙とその製造方法を提供することにある。

【解決手段】 支持体上に、二次粒子の平均粒径が10～300nmである湿式シリカと電離放射線により架橋された親水性バインダーとを含有する多孔質層を有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【選択図】 なし



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 3 2 2 4 0
受付番号	5 0 3 0 0 2 0 9 3 4 1
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 5 年 2 月 1 2 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 2月10日

次頁無



特願 2 0 0 3 - 0 3 2 2 4 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 2 7 0 ]

1. 変更年月日            1 9 9 0 年    8 月 1 4 日  
   [変更理由]            新規登録  
     住 所                東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号  
     氏 名                コニカ株式会社
  
2. 変更年月日            2 0 0 3 年    8 月    4 日  
   [変更理由]            名称変更  
     住 所                東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号  
     氏 名                コニカミノルタホールディングス株式会社
  
3. 変更年月日            2 0 0 3 年    8 月 2 1 日  
   [変更理由]            住所変更  
     住 所                東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号  
     氏 名                コニカミノルタホールディングス株式会社